

(19) JAPAN PATENT OFFICE (JP)

(12) Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A)

(11) Japanese Patent Application Laid-Open No. 2000-347414

(43) Laid-Open Date: December 15, 2000

Request for Examination: Not requested yet

Number of Claims: 9 (6 pages in total)

(21) Patent Application No.11-154372

(22) Patent Application Date: June 1, 1999

(71) Applicant: 000220239

Tokyo Ohka Kogyo Company Limited

150, Nakamaruko, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa

(72) Inventor: Yoshiki Sugeta

c/o Tokyo Ohka Kogyo Company Limited

150, Nakamaruko, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa

(72) Inventor: Kazumasa Wakiya

c/o Tokyo Ohka Kogyo Company Limited

150, Nakamaruko, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa

(74) Patent Attorney: Akira Agata (and one more)

(54) TITLE OF THE INVENTION: COAT FORMING AGENT FOR MICRO FABRICATION OF A RESIST PATTERN AND A METHOD FOR FABRICATING MICRO PATTERNS

(57) Abstract:

[Problems to be solved]

To provide a coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern and a method for fabricating micro patterns which suppress unnecessary cross-linking or buckling at the bottom of the resist pattern, and which allows forming a perpendicular cross-sectional surface, and a pattern which allows small dependence on a mixing bake.

[Solution]

Providing a method for forming micro patterns using a coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern including a composition which comprises (A) (a) a water-soluble cross-linking agent or (b) a water-soluble resin and (B) a water-soluble nitrogen containing organic compound, and after forming a resist pattern using a chemically amplified resist onto the substrate, forming a coating film of the aforementioned agent, heat treating to form a hydrophobic/water-insoluble reactive layer at an interface of the coating film and the resist pattern, and then removing a non-reacted portion of the coating film by aqueous solvent to obtain a micro pattern.

## Scope of the Claim

### [Claim 1]

Coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern, comprising:  
(A) at least one type selected from (a) a water-soluble cross-linking agent, and (b) a water-soluble resin, and (B) a water-soluble nitrogen containing organic compound.

### [Claim 2]

Coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern according to claim 1, wherein a contents of the (B) is 1 to 20 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the (A).

### [Claim 3]

Coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern according to any one of the claims 1 and 2, wherein a water-soluble nitrogen containing organic compound is at least one type selected from a lower alkylamine and a lower alkanolamine.

### [Claim 4]

Coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern according to any one of the claims 1 through 3, wherein a component of the water-soluble cross-linking agent in (a) is a glycol uril in which a hydrogen atom of an imino group is substituted by a hydroxymethyl group.

### [Claim 5]

Coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern according to claim 4, wherein the water-soluble cross-linking agent is a tetra(hydroxymethyl)glycol uril.

### [Claim 6]

Coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern according to

any one of the claims 1 through 5, wherein a component of the water-soluble resin (b) is one of a polyvinylacetal and a polyvinyl pyrrolidone or both.

[Claim 7]

Coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern according to any one of the claims 1 through 6, wherein the component of the (A) is a combination of the (a) of 1 to 35 percent by weight and the (b) of 99 to 65 percent by weight.

[Claim 8]

Coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern according to any one of the claims 1 through 7, wherein the agent contains (C) a surfactant containing a fluorine atom and a silicone atom within the molecule in the range of 0.01 to 1.0 parts by weight per 100 parts by weight of the component (A).

[Claim 9]

A method for fabricating a micro resist pattern comprising the steps of:

- forming a photoconductive layer which comprises chemically amplified resist on a substrate;

- forming a resist pattern by developing an image which is formed and exposed on the photoconductive layer;

- forming a coating film for micro fabrication of a resist pattern by coating a coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern according to any one of the claims 1 through 8, on the resist pattern;

- forming a water-insoluble reaction layer at an interface of the resist pattern and the coating film for micro fabrication of a resist pattern;
- and

- removing a non-reacted portion of the coating film for micro

fabrication of the resist pattern with a solvent;  
wherein the steps are carried out in sequential order.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field Pertinent to the Invention]

The present invention relates to coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern, and to a method for effectively forming a micro pattern utilizing the agent for forming a coating film. Using the agent for forming a coating film for micro fabrication of a resist pattern, a fine resist pattern less dependent to mixing bake and which has excellent vertical cross-sectional shape in the pattern, and which do not cause unnecessary cross-linking or scraping at the bottom of the resist pattern at the time of forming a resist pattern using a chemically amplified resist may be obtained.

[0002]

Recently, in the field of manufacturing semiconductor devices, a width in separation in the wiring layer or the insulating layer required in the manufacturing process has become smaller as the degree of integration proceeds on the device. Therefore, active rays used in lithography has made a shift to have shorter wavelengths, and currently, far ultraviolet rays, Excimer lasers represented by KrF or ArF have become core technology. On the other hand, in the aforementioned lithography, a chemically amplified resist has been gradually used as a photoresist. The chemically amplified resist is a resist utilizing catalytic action of the acid generated by irradiation of radioactive rays which exhibit high sensitivity and high resolution, and is a compound which generates acid by irradiation of radioactive rays, hence there is an advantage in that an amount of acid generating agent used may be suppressed.

[0003]

However, there is a limit in making the size smaller due to limit in the wavelength used in exposure. Thus, there are many suggestions to enable preparation of a fine resist pattern beyond the limit of the wavelength, in terms of materials for forming fine patterns to be disposed on the resist pattern formed by lithography, or a method of forming fine pattern using such materials. (in Patent Publication No. 2723260, Patent Application Laid-Open No. 6-250379, Patent Application Laid-Open No. 10-73927, and Patent Application Laid-Open No. 10-163093).

[0004]

Here, a method for forming fine resist pattern as disclosed in Patent Publication No. 2723260 performs patterning of an electron beam resist such as polymethyl methacrylate, coating a positive type resist on the resist pattern, and by heating, a reactive layer is formed at an interface of the resist pattern and the positive type resist layer, followed by removing a non-reacted portion of the positive type resist pattern. A method as disclosed in the Patent Application Laid-Open No. 6-250379 forms a reactive layer by utilizing a heat cross-linking by acid or acid generating agent in between an undercoat layer and an over coat layer. The method as disclosed in Patent Application Laid-Open No. 10-739247 is a method for manufacturing a semiconductor device which utilizes a material for forming a fine pattern, the material for forming a fine pattern is formed as a coating solution for an upper layer resist which does not contain photosensitive components and contains a water-soluble resin and/or aqueous cross-linking agent or a solution in which mixture of these are dissolved in an aqueous solution.

[0005]

These methods are preferable in easily forming a fine resist pattern using a material for forming a fine pattern (upper layer resist) beyond the limit of wavelength of the photoconductive resist (under layer resist), however, there are problems such as cross-linking occurrence in an unnecessary

portion at the bottom of the resist pattern, generation of buckling structure, inappropriate perpendicularity in the cross section of the material for forming fine pattern, or fluctuation in size of the upper layer resist pattern due to mixing bake which heats to cause cross-linking, and thus, these methods are not fully satisfying.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

Under such circumstances, the present invention is intended for use in forming a fine resist pattern which is formed by a conventional lithography, and for the purpose of providing a coat forming agent for micro fabrication of resist pattern and a method for efficiently forming a micro pattern utilizing the agent to suppress generation of unnecessary cross-linking at the bottom of the resist pattern or buckling, and which also forms satisfying perpendicularity in the cross sections and less dependent on mixing bake.

[0007]

[Method for Solving the Problem]

As a result of keen studies directed toward formation of fine resist patterns, the inventors of the present invention have found that an excellent pattern can be formed by using the coat forming agent for micro fabrication of resist pattern which contains water soluble nitrogen containing organic compound and a certain type of surface active agent if necessary, along with water soluble cross-linking agent or water soluble resins, and attained the present invention.

[0008]

Namely, the present invention provides a method for fabricating a micro resist pattern comprising the steps of:

forming a resist pattern by forming an image, exposing the image and then developing the image by using the coat forming agent for micro fabrication of resist pattern which comprises: (A) at least one selected

from (a) water soluble cross-linking agent and (b) water-soluble resin, and (B) water soluble nitrogen containing organic compound and if necessary, (C) surface active agent comprising fluorine atom and silicon molecule, and providing a photoconductive layer comprising a chemically amplified resist on a substrate, and after exposure and formation of the image, developed to form a resist pattern, and on the resist pattern, the coating for forming a fine resist pattern is coated, and a step for forming a coating for forming a fine resist pattern, a step for forming a reactive layer at an interface of the resist pattern and the coating for forming a fine resist pattern, and by using an aqueous solvent, a step for removing a non-reacted portion of the coating for forming a fine resist pattern, in sequential order.

[0009]

[Mode for carrying out the Invention]

In the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern of the present invention, as a component (A), one or both of (a) water-soluble cross-linking agent, and (b) water soluble resin is used. There is no limit for the (a) water-soluble cross-linking agent, and may be selected from those known in the art. Examples of the water-soluble cross-linking agents include melamine derivatives, urea derivatives, ethylene urea derivatives, benzoguanamine derivatives, or glycol uril derivatives which has hydroxy alkyl group at N position, preferably a hydroxy methyl group or alkoxy alkyl group, and preferably alkoxy methyl group or having both of them. These may be used alone or in combinations of two or more, however preferably, a glycol uril in which the hydrogen atom in the imino group is substituted by a hydroxy methyl group, that is a tetra(hydroxy methyl)glycol uril having 4 hydroxy methyl groups which completely dissolves in water is preferable for its stability in storage, good cross-linkage forming ability, and moreover, miscibility to water-soluble resin. An example of such substance may be a "Cymel

1172" (manufactured by Mitsui Cytec. Trade Name) available in the market.

[0010]

On another occasion, there is no limit for a water-soluble component (b), and may be appropriately selected from those publicly known or those mentioned in for example, Japanese Patent Application Laid-Open No. 10-73927. Specifically, polyvinyl acetal or polyvinyl pyrrolidone may be preferred. Example of the polyvinyl acetal may be "Ethrek KW-1" or "Ethrek KW-3" (both manufactured by Sekisui Chemical Co., Ltd. Trade Name) available in market. For polyvinyl pyrrolidone, products such as "Luviskol K-60 (weight average molecular amount 160,000)", "Luviskol K-80 (weight average molecular amount unknown)", "Luviskol K-90 (weight average molecular amount 1,200,000)" (all manufactured by BASF ) are available. These components (b) may be used alone or in combinations or two or more.

[0011] In the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern, a component (a) alone or component (b) alone or both components (a) and (b) may be used in combination as component (A). In case of using the combination of (a) and (b), a mixture ratio of 1 to 35 percent by weight of component (a) with 99 to 65 percent by weight of component (b) is preferable, and specifically, 1 to 20 percent by weight of component (a) with 99 to 80 percent by weight of component (b) is preferable.

[0012]

A water-soluble nitrogen containing organic compound is used as the component (B) in the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern of the present invention, by blending this, a pattern which even more micronized having good perpendicularity in the cross sections can be obtained.

[0013]

There is no limit for a water-soluble nitrogen containing organic

compound of the component (B) as far as the component is soluble in an aqueous-solution used for preparation of the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern and which is compatible to the component (A). An example of such water-soluble nitrogen containing organic compound includes aliphatic amine.

[0014]

Examples of such aliphatic amine include: lower alkylamine such as trimethylamine, ethylamine, diethylamine, triethylamine, n-propylamine, di-n-propylamine, tri-n-propylamine, isopropylamine; lower alkanolamine such as monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, di-n-propanolamine, tri-n-propanolamine, diisopropanolamine, triisopropanolamine. Among these, from the perspective of improvement in perpendicularity in the shape of cross-sections and miniaturization in the size of the patterns, lower alkylamine or lower alkanolamine such as diethylamine, monoethylamine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine is specifically preferred.

[0015]

In the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern of the present invention, the component (B) water-soluble nitrogen containing organic compound may be used alone or in combinations of two or more types. The preferable amount of content is in the range of 1 to 20 parts by weight per 100 parts by weight of the component (A). When the amount of the component (B) is lower than 1 parts by weight, an effect of adding the component (B) may not be fully appreciated while when the amount exceeds 20 parts by weight, in some cases a cross-linking reaction does not occur due to deactivation of acids. A more preferable amount of the component (B) when considered a valid effect of addition and cross-linking reactivity, falls in the range of 2 to 10 percent by weight.

[0016]

The coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern of the present invention is used as an aqueous solution by dissolving the component (A) and component (B). Usually, water is used for such aqueous solutions, however, an organic solvent such as alcohol which has affinity to water may be used as a mixture. The content of the component (A) in the mixture is preferably in the range of 2 to 20 percent by weight, and more preferably, 3 to 10 percent by weight.

[0017]

In the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern of the present invention, in order to improve the coat forming ability, a surface active agent containing silicon atom and fluorine atom in the molecule in the amount of 0.01 to 1.0 parts by weight, or more preferably 0.03 to 0.1 parts by weight against 100 parts by weight of the component (A) may be contained as a component (C) as necessary. Preferable examples of the surface active agent include non-ionic fluorine and silicone type surface active agent in which perfluoroalkyl ester group, alkylsiloxane group, and oxy alkylene group are bonded. Such surface active agent is available for instance as "Megaface R-08" (Trade name. Manufactured by Dai-Nippon Ink and Chemicals Incorporated.)

[0018]

A method for forming a micro pattern of the present invention comprises a step for forming the resist pattern, a step for forming a coating by the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern, a step for heating, and a step for removing a non-reacted portion.

[0019]

The step for forming the resist pattern is a step for providing a photosensitive layer on a substrate comprising a chemically amplified resist which contains an acid generator, and after forming an image and exposing with light, is developed to form a resist pattern. The chemically amplified resist may be suitably selected from a positive type or negative

type chemically amplified resist conventionally used. This chemically amplified resist mainly comprises an acid generator and a film forming component which changes solubility in an alkaline solvent due to effect of acid generation. As a film forming component in the positive type resist, usually a polyhydroxy styrene, a group which suppresses dissolving and preserves a portion of a hydroxyl group such as a tert-butoxycarbonyl group, and a tetrahydropyranyl group may be used. On the other hand, as a film forming component in the negative type resist, a polyhydroxy styrene which preserves a portion of a hydroxyl group by the above mentioned group which suppresses dissolving, or a combinations of an acid cross-linking substance such as melamine resin or urea resin into resin components such as polyhydroxy styrene or novolak resin, may be used for a film forming component.

[0020]

A conventional method can be used as a method for forming a resist pattern using a chemically amplified resist. For instance, on a substrate such as a silicone wafer, a solution of the chemically amplified resist is coated by, for instance, a spinner, and dried to form a photoconductive layer, and by irradiation of ultraviolet rays, deep-UV, Excimer laser and the like utilizing a contracted projection exposure device is carried out by intervening a prescribed mask pattern, or by drawing in using an electron beam, and heated. Thereafter, developing by alkaline solution such as 1 to 10 percent by weight tetramethyl ammonium hydroxide solution, and thus the resist pattern may be formed.

[0021]

Next, the step for forming a coating film is a step for forming a coating film by coating the agent for micro fabrication of the resist pattern onto the resist pattern obtained in the step for forming the resist pattern. The method for forming a coating film usually performs a coating of the solution onto the resist pattern utilizing a spinner, and thereafter

performs heat drying treatment for 30 to 90 seconds under 80 to 100 °C. The thickness of the coating layer preferably is in the range of 0.1 to 0.5µm.

[0022]

Further, the step for heating is referred to as a mixing bake, and by heating, forms a water insoluble reaction layer in between the resist pattern and the coating film for micro fabrication of the resist pattern. At this time, heating is performed for 60 to 120 seconds under 90 to 130 °C. By performing the heating, acid component penetrates into the coating film and cross-links, and reactive layer is formed at an interface of the resist pattern and the coating film.

[0023]

The final step for removing is a step for removing a non-reacted portion in the coating film by aqueous solution leaving a reactive layer which is insoluble to water formed in the step for heating. At this time, generally, a pure water is used as the aqueous solution, and by rinsing with this pure water for 10 to 60 seconds, the non-reacted portion is removed.

[0024]

By performing the above steps, a micronized pattern having fineness beyond the resist pattern can be formed. The resist pattern can be a line-and-space pattern, or a hole patter, and generally the hole pattern is used.

[0025]

[Effect of the Invention]

The coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern of the present invention is used to even further to micronize the resist pattern formed by a conventional lithography, utilizing a chemically amplified resist, suppresses generation of unnecessary self cross-linking at the bottom of the resist pattern or buckling, and moreover keeps a excellent perpendicularity in the cross sections, and obtains a cross sectional shape

which is less dependent on the mixing bake, and allows micronization in the size of the pattern.

[0026]

[Embodiments]

The present invention will be described hereinafter with details, however, the present invention should not be construed to be limited in the scope by these embodiments.

[0027] Example 1

An aqueous solution with solid content of 5% by weight was prepared by dissolving in 2014 parts by weight of water, 2 parts by weight of tetra(hydroxymethyl)glycol uril (Manufactured by Mitsui-Cytec, Limited. Trade name: "Cymel 1172"), 98 parts by weight of polyvinylacetal resin (Sekisui Chemical Company Limited. Trade Name: Ethrek KW-3"), 6 parts by weight of triethylamine and 0.05 weight parts of non-ion fluoro silicone surface active agent (Manufactured by Dai-Nippon Ink and Chemicals Incorporated. Trade Name: "Megaface R-08"). Thereafter, by filtering through a membrane filter having an open diameter of 0.2 $\mu$ m, a solution of coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern was obtained. The solution was left to stand in a closed brown bottle container under 25 °C, and there was no generation of precipitation even after 180 days of standing. Next, on a silicone wafer, a solution of a chemically amplified positive type resist (Trade Name: "TDUR-P015" Manufactured by Tokyo Ouka Kogyo Company Limited., containing an acid generator and a polyhydroxy styrene substituted by a group which suppress dissolving) is spinner coated, dried for 90 seconds under 80 °C to form a resist layer having thickness of 0.7 $\mu$ m. Next, selective irradiation by an Excimer laser beam intervening a mask was performed by a contraction exposure device FPA-3000EX3 (Manufactured by Canon Incorporated), and heated for 90 seconds under 110 °C, thereafter conducted paddle development for 65 seconds using 2.38 parts by weight

tetramethylene ammonium hydroxy solution, and obtained a resist pattern having 0.22 $\mu$ m in diameter positive type resist hole pattern. Then, the solution of the agent for forming a coating film for micro fabrication of a resist pattern was spinner coated onto the resist hole pattern, dried for 60 seconds under 85 °C to form a coating layer with thickness of 0.2 $\mu$ m. Thereafter mixing bake was performed for 90 seconds under 118 °C and rinsed 20 seconds by pure water, thereby obtained a 0.13 $\mu$ m hole pattern having an excellent vertical shape on the substrate defined down to the bottom of the substrate. On the other hand, variation in size of the pattern against a mixing bake per 1°C was calculated as 10nm/°C.

[0028] Example 2

Other than replacing the triethylamine to a monoethanolamine in the Example 1, an aqueous solution containing a solid content of 5 percent by weight was prepared in the same manner as in Example 1. Then, by filtering by a membrane filter having a hole diameter of 0.2 $\mu$ m, a solution of the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern was obtained. The solution was left to stand in a closed brown bottle container at 25 °C, no generation of precipitation was observed even after 180 days. Next, after forming the resist hole pattern of the positive type of 0.22 $\mu$ m on the silicone wafer in the same manner as in Example 1 using the solution of the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern, performed the same manner in Example 1, and obtained a 0.13 $\mu$ m hole pattern having an excellent vertical shape on the substrate defined down to the bottom of the substrate. Variation in size of the pattern against a mixing bake was calculated as 10nm/°C.

[0029] Example 3

Other than replacing the polyvinylacetal resin 98 parts by weight to 100 parts by weight of polyvinyl pyrrolidone (Manufactured by BASF. Trade Name: "Luviskol K-900"), and not using the tetra(hydroxymethyl)glycol uril, an aqueous solution containing a solid content of 5 percent by

weight was prepared in the same manner as in Example 1. Thereafter, by filtering using a membrane filter having hole diameter of  $0.2\mu\text{m}$ , a solution of the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern was obtained. The solution did not cause a precipitation even 180 days after standing in the closed brown bottle container at  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Next, after forming a  $0.22\mu\text{m}$  resist hole pattern of the positive type on the silicone wafer in the same manner as in Example 1, the same manipulation was conducted as in the Example 1 except that the temperature of the mixing bake was altered from  $118^{\circ}\text{C}$  to  $124^{\circ}\text{C}$  using the solution of coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern, a  $0.16\mu\text{m}$  hole pattern having an excellent vertical shape from the substrate defined down to the bottom of the substrate was obtained. The variation in size of the pattern against a mixing bake was calculated as  $10\text{nm}/^{\circ}\text{C}$ .

#### [0030] Comparative Example 1

Other than altering the amount of tetra(hydroxymethyl) glycol uril to 15 parts by weight, polyvinylacetal resin to 85 parts by weight, and not using the triethylamine, an aqueous solution having solid content of 5 percent by weight was prepared in the same manner as in Example 1. Thereafter, filtered by a membrane filter having  $0.2\mu\text{m}$  in hole diameter, a solution of the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern was obtained. The solution did not cause a precipitation even 180 days after standing in the closed brown bottle container at  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Next, after forming a  $0.22\mu\text{m}$  resist hole pattern of the positive type on the silicone wafer in the same manner as in Example 1 and conducted a same procedure using the solution for coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern as in Example 1, the bottom portion was cross-linked, and thus complete definition was not obtained. Further, the size of the hole pattern size was  $0.15\mu\text{m}$ . Moreover, variance in the size of the pattern was  $20\text{nm}/^{\circ}\text{C}$ .

#### [0031] Comparative Example 2

An aqueous solution having 5 percent by weight solid content was prepared in the same manner as in Example 3 except that the triethylamine was not used. Next, by filtered through a membrane filter having a hole diameter of 0.2 $\mu$ m, a solution of the coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern was obtained. The solution did not cause a precipitation even after 180 days of standing in the closed brown bottle container at 25 °C. Next, after forming a 0.22 $\mu$ m resist hole pattern of the positive type on the silicone wafer in the same manner as in Example 1 and conducted the same procedure using the solution for coat forming agent for micro fabrication of the resist pattern as in Example 1 except altering the temperature of the mixing bake from 118°C to 124°C, the bottom portion was cross-linked, and thus complete definition was not obtained. Moreover, variance in the size of the pattern was 20nm/°C.

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-347414

(P 2000-347414A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F	7/11	G 0 3 F	7/11
	7/004		7/004
	5 0 1		5 0 1
	5 0 4		5 0 4
	7/027		7/027
	7/039		7/039
	6 0 1		6 0 1
審査請求	未請求	請求項の数 9	OL
			(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-154372

(22) 出願日 平成11年6月1日 (1999. 6. 1)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 菅田 祥樹

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
応化工業株式会社内

(72) 発明者 脇屋 和正

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
応化工業株式会社内

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

F ターム (参考) 2H025 AA03 AB16 CB06 CB07 CC01  
CC04 CC17 DA02 EA04 EA10  
FA17

(54) 【発明の名称】 レジストパターン微細化用塗膜形成剤及びそれを用いた微細パターン形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 レジストパターン底部において不必要な架橋を生じたり、裾ひきが生じるのを抑制し、かつ垂直性の良好な断面形状をもち、ミキシングベークによる依存性の小さいパターンを与えるレジストパターン微細化用塗膜形成剤及び微細パターン形成方法を提供する。

【解決手段】 (A) (イ) 水溶性架橋剤や (ロ) 水溶性樹脂と、(B) 水溶性含窒素有機化合物とを含む組成物をレジストパターン微細化用塗膜形成剤として用いること、及び基板上に化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成したのち、この上に上記パターン微細化用塗膜形成剤の塗膜を設け、加熱処理してレジストパターンと塗膜との界面に水不溶性の反応層を形成させ、次いで水系溶剤により塗膜の非反応部分を除去することにより、微細パターンを形成する方法である。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 (A) (イ) 水溶性架橋剤及び (ロ) 水溶性樹脂の中から選ばれる少なくとも 1 種と、(B) 水溶性含窒素有機化合物とを含むレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項 2】 (B) 成分の含有量が、(A) 成分 100 重量部当り、1～20 重量部である請求項 1 記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項 3】 (B) 成分の水溶性含窒素有機化合物が、低級アルキルアミン及び低級アルカノールアミンの中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項 4】 (A) (イ) 成分の水溶性架橋剤が、イミノ基の水素原子がヒドロキシメチル基で置換されたグリコールウリルである請求項 1、2 又は 3 記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項 5】 水溶性架橋剤がテトラ(ヒドロキシメチル)グリコールウリルである請求項 4 記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項 6】 (A) (ロ) 成分の水溶性樹脂がポリビニルアセタール又はポリビニルピロリドンあるいはその両方である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項 7】 (A) 成分が、(イ) 成分 1～35 重量%と(ロ) 成分 99～65 重量%との組合せからなるものである請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項 8】 さらに、(C) 分子内にフッ素原子とケイ素原子とを有する界面活性剤を、(A) 成分 100 重量部当り、0.01～1.0 重量部の範囲で含む請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項 9】 基板上に化学増幅型レジストからなる感光層を設け、画像形成露光後、現像処理してレジストパターンを形成させる工程、このレジストパターン上に、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤を塗布し、レジストパターン微細化用塗膜を形成させる工程、加熱処理により、レジストパターンとレジストパターン微細化用塗膜との界面に水不溶性の反応層を形成させる工程、及び溶剤により、レジストパターン微細化用塗膜の非反応部分を除去する工程を順次施すことを特徴とする微細パターン形成方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成させる際に、レジストパターン底部分においてそれ自体の不必要な架橋や、裾ひきを生じることなく、垂直性に優れたパターン断面形状を有し、ミキシングベークの依存性が小さい微細なパターンを与えることができるレジストパターン微細化

用塗膜形成剤、及びこのものを用いて微細パターンを効率よく形成する方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】 近年、半導体デバイスの製造分野においては、デバイスの集積度の向上に伴い、製造プロセスに要求される配線層や絶縁層などの分離幅は、非常に微細化している。そのため、リソグラフィ技術で使用する活性線の短波長化が進み、遠紫外線、KrF 又は ArF のようなエキシマレーザー光などを用いた技術が中核となりつつある。一方、上記リソグラフィ技術においては、ホトレジストとして、化学増幅型レジストが使用されるようになってきた。この化学増幅型レジストは、放射線の照射により生成した酸の触媒作用を利用したレジストであって、高い感度と解像性を有し、放射線の照射により酸を発生する化合物、いわゆる酸発生剤の使用量が少なくてよいという利点を有している。

【0003】 しかしながら、このようなリソグラフィ技術においても、露光波長の制約から、微細化には限界が生じるのを免れない。そのため、波長限界を超える微細パターンの形成を可能とするために、リソグラフィ技術で形成されたレジストパターン上に設けられる微細パターン形成材料やそれを用いた微細パターン形成方法についての改良が多数提案されている(特許第 2723260 号掲載公報、特開平 6-250379 号公報、特開平 7-281449 号公報、特開平 10-73927 号公報、特開平 10-163093 号公報)。

【0004】 この中で、特許第 2723260 号掲載公報に記載されている方法は、ポリメチルメタクリレートなどの電子線レジストをパターン化し、該レジストパターン上にポジ型レジストを塗布し、加熱処理することにより、該レジストパターンとポジ型レジスト層の境界に反応層を設け、ポジ型レジストの非反応部分を除去することにより、レジストパターンを微細化する方法であるし、特開平 6-250379 号公報に記載されている方法は、下層レジストパターンと上層レジストとの間に酸発生剤や酸による熱架橋を利用して反応層を形成させる方法であるし、特開平 10-73927 号公報に記載されている方法は、上層レジスト塗布液として、感光性成分を含まず、水溶性樹脂や水溶性架橋剤、あるいはこれらの混合物を水溶性溶媒に溶解した微細パターン形成材料を用いて半導体装置を製造する方法である。

【0005】 これらの方法は、感光性レジスト(下層レジスト)の波長限界を超え、微細パターン形成材料(上層レジスト)によるパターンの微細化を簡単に行うことができるという点で好ましいものであるが、例えばレジストパターンの底部分の不必要な部分まで微細パターン形成材料の架橋を生じたり、裾ひき形状となったり、微細パターン形成材料の断面形状の垂直性が不良になったり、あるいは上層レジストパターンサイズが架橋を起すための加熱であるミキシングベークにより左右される

などの欠点があり、必ずしも十分に満足しうるものではない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、通常のリソグラフィ技術により形成されたレジストパターンをより微細化するために用いられるものであって、レジストパターン底部分においてそれ自体の不必要な架橋を生じたり、据ひきを生じるのを抑制し、かつ垂直性の良好な断面形状をもち、ミキシングベークの依存性が小さい微細なパターンを与えるレジストパターン微細化用塗膜形成剤、及びこのものを用いて微細パターンを効率よく形成する方法を提供することを目的となされたものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、微細パターン形成について鋭意研究を重ねた結果、水溶性架橋剤や水溶性樹脂と共に、水溶性含窒素有機化合物及び場合により特定の界面活性剤を含むレジストパターン微細化用塗膜形成剤を用いると、より微細なパターンを形成する場合においても、すぐれたパターンが形成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、(A) (イ) 水溶性架橋剤及び(ロ) 水溶性樹脂の中から選ばれる少なくとも1種と、(B) 水溶性含窒素有機化合物と、場合により(C) 分子内にフッ素原子とケイ素原子とを有する界面活性剤とを含むレジストパターン微細化用塗膜形成剤、及び基板上に化学増幅型レジストからなる感光層を設け、画像形成露光後、現像処理してレジストパターンを形成させる工程、このレジストパターン上に、上記レジストパターン微細化用塗膜形成剤を塗布し、レジストパターン微細化用塗膜を形成させる工程、加熱処理により、レジストパターンとレジストパターン微細化用塗膜との界面に水不溶性の反応層を形成させる工程、及び溶剤により、レジスト微細化用塗膜の非反応部分を除去する工程を順次施すことを特徴とする微細パターン形成方法を提供するものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤においては、(A) 成分として、(イ) 水溶性架橋剤及び(ロ) 水溶性樹脂のいずれか一方、又はその両方が用いられる。上記(イ) 成分の水溶性架橋剤としては特に制限はなく、従来公知のものの中から適宜選択して用いることができる。この水溶性架橋剤の例としては、N位にヒドロキシアルキル基、好ましくはヒドロキシメチル基又はアルコキシアルキル基、好ましくはアルコキシメチル基あるいはこれらの両方を有するメラミン誘導体、尿素誘導体、エチレン尿素誘導体、ベンゾグアナミン誘導体及びグリコールウリル誘導体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を

組み合わせ用いてもよいが、中でもイミノ基の水素原子がヒドロキシメチル基で置換されたグリコールウリル、すなわち、ヒドロキシメチル基4個を有するテトラ(ヒドロキシメチル)グリコールウリルが完全に水溶性であり、保存安定性に優れ、また、程良い架橋性を示し、さらに水溶性樹脂との混和性にも優れるので好ましい。このようなものとしては、例えば市販品「サイメル1172」(三井サイテック社製、商品名)として入手することができる。

【0010】一方、(ロ) 成分の水溶性樹脂としては特に制限はなく、従来公知のもの、例えば特開平10-73927号公報に記載されているものなどの中から、適宜選択して用いることができる。特にポリビニルアセタール及びポリビニルピロリドンが好適である。上記ポリビニルアセタールとしては、例えば市販品「エスレックKW-1」、「エスレックKW-3」(いずれも積水化学工業社製、商品名)として入手することができるし、ポリビニルピロリドンとしては、例えば市販品「Luviskol K-60(重量平均分子量160,000)」、「Luviskol K-80(重量平均分子量不明)」、「Luviskol K-90(重量平均分子量1,200,000)」(いずれもビー・エイ・エス・エフ社製、商品名)として入手することができる。これらの(ロ) 成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0011】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤においては、(A) 成分として、前記(イ) 成分のみを用いてもよいし、(ロ) 成分のみを用いてもよく、あるいは(イ) 成分と(ロ) 成分を併用してもよい。

(イ) 成分と(ロ) 成分を併用する場合には、(イ) 成分1~35重量%及び(ロ) 成分99~65重量%の割合で用いるのが好ましく、特に(イ) 成分1~20重量%及び(ロ) 成分99~80重量%の割合で用いるのが好ましい。

【0012】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤において、(B) 成分として水溶性含窒素有機化合物が用いられるが、このものを配合することによって、断面形状の垂直性が良好で、より微細なパターンを与えることができる。

【0013】この(B) 成分の水溶性含窒素有機化合物としては、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の調製に用いられる水系溶媒に溶解し、かつ前記(A) 成分と相容性を有するものであればよく、特に制限はない。このような水溶性含窒素有機化合物としては、脂肪族アミンなどが挙げられる。

【0014】この脂肪族アミンの例としては、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミンなどの低級アルキルアミン；モノエタノールアミン、ジェ

タノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-n-プロパノールアミン、トリ-n-プロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどの低級アルカノールアミンが挙げられる。これらの中で、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低級アルキルアミンや低級アルカノールアミンがパターン断面形状の垂直性の改善及びパターンサイズの微細化に有効であり、特に好ましい。

【0015】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤においては、この(B)成分の水溶性含窒素有機化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その含有量は、前記(A)成分100重量部当り、1~20重量部の範囲が好ましい。この含有量が1重量部未満では(B)成分を添加した効果が十分に発揮されないおそれがあるし、20重量部を超えると酸が失活し、架橋反応が起こらない場合がある。添加効果及び架橋反応性などを考慮すると、この(B)成分のより好ましい含有量は2~10重量%の範囲である。

【0016】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤は、前記(A)成分及び(B)成分を水系媒体に溶解した溶液の状態で用いられる。この水系媒体としては、通常、水が用いられるが、必要に応じ、本発明の目的が損なわれない範囲で、水と混和性のある有機溶剤例えばアルコールとの混合物も用いることができる。水系溶液中の該(A)成分の濃度としては、2~20重量%、特に3~10重量%の範囲が好ましい。

【0017】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤には、塗布性を向上させるために、必要に応じ

(C)成分として、分子内にフッ素原子とケイ素原子とを有する界面活性剤を、前記(A)成分100重量部当り、0.01~1.0重量部、好ましくは0.03~0.1重量部の範囲で含有させることができる。上記界面活性剤としては、パーフルオロアルキルエステル基とアルキルシロキサン基とオキシアルキレン基が結合した非イオン性のフッ素・シリコン系界面活性剤を好ましく挙げることができる。このような界面活性剤は、例えば市販品「メガファックR-08」(大日本インキ化学工業社製、商品名)として入手することができる。

【0018】次に、本発明の微細パターン形成方法は、レジストパターン形成工程、レジストパターン微細化用塗膜形成剤からなる塗膜形成工程、加熱処理工程及び非反応部分の除去工程から構成されている。

【0019】このレジストパターン形成工程は、基板上に酸発生剤を含む化学増幅型レジストからなる感光層を設け、画像形成露光後、現像処理してレジストパターンを形成させる工程である。上記化学増幅型レジストとしては、従来化学増幅型レジストとして慣用されているポジ型又はネガ型の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この化学増幅型レジストは、一般に

酸発生剤と、発生する酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する被膜形成成分とを基本成分とするものであって、ポジ型レジストにおいては、被膜形成成分として、通常tert-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基などの溶解抑制基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシスチレンなどが用いられている。一方、ネガ型レジストにおいては、被膜形成成分として、通常上記溶解抑制基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシスチレン、あるいはポリヒドロキシスチレンやノボラック樹脂などの樹脂成分に、メラミン樹脂や尿素樹脂などの酸架橋性物質を組み合わせたものが用いられている。

【0020】このような化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成させる方法としては、従来慣用されているレジストパターン形成方法を用いることができる。例えばシリコンウエーハのような基板上に、化学増幅型レジストの溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光など所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画し、加熱する。次いで、これを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することにより、レジストパターンを形成する。

【0021】次に、塗膜形成工程は、上記レジストパターン形成工程で得られたレジストパターン上に、前記本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を塗布し、塗膜を形成させる工程である。塗膜の形成方法としては、通常、スピナーなどにより上記溶液を、レジストパターン上に塗布したのち、80~100℃程度の温度で30~90秒間程度加熱乾燥処理して、塗膜を形成させる。この塗膜の厚さとしては、0.1~0.5μm程度が有利である。

【0022】また、加熱処理工程はミキシングベークと呼ばれ、加熱処理により、レジストパターンとレジストパターン微細化用塗膜との界面に水不溶性の反応層を形成させる工程である。この際、加熱処理は、一般に90~130℃程度の温度において、60~120秒間程度行われる。これにより、レジストパターンから酸成分が上記塗膜に浸出して架橋反応を行い、レジストパターンと塗膜との界面に水不溶性の反応層が形成される。

【0023】最後の除去工程は、上記加熱処理工程で形成された水に不溶性の反応層を残し、上記塗膜の非反応部分を、水系溶剤により除去する工程である。この際、水系溶剤としては、一般に純水が用いられ、この純水で10~60秒間ゆすぐことにより、該非反応部分が除去される。

【0024】以上の工程により、レジストパターンよりさらに微細なパターンが形成される。レジストパターンはラインアンドスペースパターンでもよいし、ホールパ

ターンでもよいが、通常ホールパターンが用いられる。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤は、化学増幅型レジストを用いて、通常のリソグラフィ技術により形成されたレジストパターンをより微細化するために用いられるものであって、レジストパターン底部分においてそれ自体の不必要な架橋を生じたり、裾ひきが生じるのを抑制し、かつ垂直性の良好な断面形状を有し、ミキシングベークの依存性の小さいパターン断面形状が得られると共に、一層のパターンサイズの微細化が可能になるという効果を奏する。

#### 【0026】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0027】実施例1

テトラ（ヒドロキシメチル）グリコールウリル（三井サイテック社製、商品名「サイメル1172」）2重量部、ポリビニルアセタール樹脂（積水化学工業社製、商品名「エスレックKW-3」）98重量部、トリエチルアミン6重量部及び非イオン性フッ素・シリコン系界面活性剤（大日本インキ化学工業社製、商品名「メガファックR-08」）0.05重量部を水2014重量部に溶解し、固形分5重量%の水溶液とした。次いで、孔径が0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を得た。この溶液を密閉した褐色ビンにて25℃で放置したところ、180日過ぎても析出物の発生はない。次に、シリコンウエーハ上に化学増幅型ポジ型レジストの溶液である商品名「TDUR-P015」（東京応化工業株式会社製、酸発生剤と溶解抑制基で置換されたポリヒドロキシスチレンを含有する）をスピンナー塗布して、80℃で90秒間乾燥処理を行い、膜厚0.7μmのレジスト層を形成した。次に、縮小投影露光装置FPA-3000EX3（キャノン社製）により、KrFエキシマレーザー光をマスクを介して選択的に照射したのち、110℃で90秒間加熱処理し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間パドル現像することにより、0.22μmのポジ型のレジストホールパターンを得た。次いで、前記のパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を上記レジストホールパターン上にスピンナー塗布して、85℃で60秒間乾燥処理を行い、膜厚0.2μmの塗膜を形成した。次に118℃で90秒間ミキシングベークを行い、その後、純水で20秒間ゆすぐことにより、0.13μmホールパターンが基板から垂直な良好な形状で、基板底部まで解像された。また、ミキシングベークの1℃当りのパターンサイズの変化量を求めたところ10nm/℃であった。

#### 【0028】実施例2

実施例1において、トリエチルアミンの代わりにモノエタノールアミンを用いた以外は、実施例1と同様にして固形分5重量%の水溶液とした。次いで、孔径が0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を得た。この溶液を密閉した褐色ビンにて25℃で放置したところ、180日過ぎても析出物の発生はない。次に、実施例1と同様にしてシリコンウエーハ上に0.22μmのポジ型のレジストホールパターンを形成したのち、前記パターン微細化用塗膜形成剤の溶液を用い、実施例1と同様な操作を行ったところ、0.13μmホールパターンが基板から垂直な良好な形状で、基板底部まで解像された。また、パターンサイズの変化量は10nm/℃であった。

#### 【0029】実施例3

実施例1において、ポリビニルアセタール樹脂98重量部の代わりに、ポリビニルピロリドン（ビー・エイ・エス・エフ社製、商品名「Luviskol K-90」）100重量部を用い、かつテトラ（ヒドロキシメチル）グリコールウリルを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして、固形分5重量%の水溶液とした。次いで、孔径が0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を得た。この溶液を密閉した褐色ビンにて25℃で放置したところ、180日過ぎても析出物の発生はない。次に、実施例1と同様にしてシリコンウエーハ上に0.22μmのポジ型のレジストホールパターンを形成したのち、前記パターン微細化用塗膜形成剤の溶液を用い、ミキシングベーク温度を118℃から124℃に変えた以外は、実施例1と同様な操作を行ったところ、0.16μmホールパターンが基板から垂直な良好な形状で基板底部まで解像された。また、パターンサイズの変化量は10nm/℃であった。

#### 【0030】比較例1

実施例1において、テトラ（ヒドロキシメチル）グリコールウリルの量を15重量部に、ポリビニルアセタール樹脂の量を85重量部に変え、かつトリエチルアミンを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして固形分5重量%の水溶液とした。次いで、孔径が0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を得た。この溶液を密閉した褐色ビンにて25℃で放置したところ、180日過ぎても析出物の発生はない。次に、実施例1と同様にしてシリコンウエーハ上に0.22μmのポジ型のレジストホールパターンを形成したのち、前記パターン微細化用塗膜形成剤の溶液を用い、実施例1と同様な操作を行ったところ、基板底部分は架橋しており、完全には解像されなかった。又、その際のホールパターンのサイズは0.15μmであった。また、パターンサイズの変化量は20nm/℃であった。

## 【0031】比較例 2

実施例 3 において、トリエチルアミンを用いなかったこと以外は、実施例 3 と同様にして固形分 5 重量%の水溶液とした。次いで、孔径が  $0.2 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いてろ過することによって、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を得た。この溶液を密閉した褐色ビンにて  $25^\circ\text{C}$  で放置したところ、180 日過ぎても析出物の発生はない。次に、実施例 1 と同様にし

て、シリコンウエーハ上に  $0.22 \mu\text{m}$  のポジ型のレジストホールパターンを形成したのち、前記パターン微細化用塗膜形成剤の溶液を用い、ミキシングベーク温度を  $118^\circ\text{C}$  から  $124^\circ\text{C}$  に変えた以外は、実施例 1 と同様な操作を行ったところ、基板底部分は架橋しており、完全には解像されなかった。また、パターンサイズの変化量は  $20 \text{ nm}/^\circ\text{C}$  であった。